

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

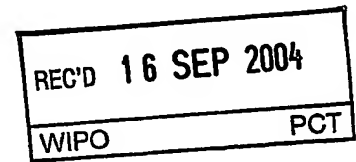
03. 8. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 2 月 1 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 4 2 1 0 8 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 4 2 1 0 8 4 ]



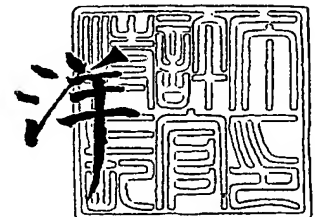
出 願 人            株式会社フジクラ  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   9 月   3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 20031031  
【提出日】 平成15年12月18日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01L 31/04  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会社フジクラ内  
    【氏名】 江連 哲也  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会社フジクラ内  
    【氏名】 田辺 信夫  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005186  
    【氏名又は名称】 株式会社フジクラ  
【代理人】  
    【識別番号】 100064908  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 志賀 正武  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100108578  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 高橋 詔男  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100089037  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 渡邊 隆  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100101465  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 青山 正和  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-288076  
    【出願日】 平成15年 8月 6日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 008707  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9704943

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

増感色素を表面に担持させた多孔質酸化物半導体層を有する作用極、該作用極の多孔質酸化物半導体層側においてこれに対向して配置される対極、及びこれら両極の間の少なくとも一部に電解質層を配した光電変換素子であって、

前記電解質層を作用極と対極で挟んでなる積層体は筐体内に収納され、前記積層体の上下面は前記筐体の内面と直接的又は間接的に接しており、前記筐体のうち少なくとも作用極と接する部分は太陽光を透過する光学特性を備えた部材からなることを特徴とする光電変換素子。

**【請求項 2】**

少なくとも前記対極と前記筐体との間に弾性部材を設けたことを特徴とする請求項 1 に記載の光電変換素子。

**【請求項 3】**

前記筐体の内部を通過し前記積層体の側面に接触しないように、前記対極と前記作用極に一端がそれぞれ接続され、前記筐体の外に他端がそれぞれ延びる導電体を個別に設けたことを特徴とする請求項 1 に記載の光電変換素子。

**【請求項 4】**

前記導電体の他端は、前記筐体の側部から筐体の外に延びていることを特徴とする請求項 1 に記載の光電変換素子。

**【請求項 5】**

前記導電体の他端は、前記筐体の底部から筐体の外に延びていることを特徴とする請求項 1 に記載の光電変換素子。

**【請求項 6】**

増感色素を表面に担持させた多孔質酸化物半導体層を有する作用極、該作用極の多孔質酸化物半導体層側においてこれに対向して配置される対極、及びこれら両極の間の少なくとも一部に電解質層を配した光電変換素子の製造方法であって、

前記作用極を構成する多孔質酸化物半導体層上に液状又はゲル状の電解質を充填して電解質層を形成する工程と、

筐体を構成する箱体の内底面に前記対極を設け、該対極に前記電解質層が接するように前記作用極を重ねて積層体を形成し、該作用極を覆うように前記筐体を構成する蓋体を配した後、前記筐体の外側から前記積層体の積層方向に荷重を加えて筐体を封止する工程と、  
を少なくとも具備することを特徴とする光電変換素子の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】光電変換素子及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、色素増感太陽電池などの光電変換素子及びその製造方法に係る。より詳細には、電解質層を作用極と対極で挟んでなる積層体からなるセル自体に加熱などの負荷をかけることなく、セル構成部材とその外側に配されるパッケージ材とを一括で封止することが可能な、光電変換素子及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

環境問題、資源問題などを背景に、クリーンエネルギーとしての太陽電池が注目を集めている。太陽電池としては単結晶、多結晶あるいはアモルファスのシリコンを用いたものがある。しかし、従来のシリコン系太陽電池は製造コストが高い、原料供給が不充分などの課題が残されており、大幅普及には至っていない。

また、Cu-In-Se系(CIS系とも呼ぶ)などの化合物系太陽電池が開発されており、極めて高い変換効率を示すなど優れた特徴を有しているが、コストや環境負荷などの問題があり、やはり大幅普及への障害となっている。

【0003】

これらに対して、色素増感型太陽電池は、スイスのグレッツェルらのグループなどから提案されたもので、安価で高い変換効率を得られる光電変換素子として着目されている。

図3は、従来の色素増感型太陽電池の一例を示す模式的な断面図である。

この色素増感型太陽電池30は、増感色素を担持させた多孔質半導体電極(以下、色素増感半導体電極とも呼ぶ)33が一方の面に形成された第一基板31と、導電膜34が形成された第二基板35と、これらの間に封入された例えばゲル状電解質からなる電解質層36を主な構成要素としている。

【0004】

第一基板31としては光透過性の板材が用いられ、第一基板31の色素増感半導体電極33と接する面には導電性を持たせるために透明導電層32が配置されており、第一基板31、透明導電層32及び色素増感半導体電極33により窓極38をなす。

一方、第二基板35としては、電解質層36と接する側の面には導電性を持たせるために例えば炭素や白金からなる導電層34が設けられ、第二基板35及び導電層34により対極39を構成している。

【0005】

色素増感半導体電極33と導電層34が対向するように、第一基板31と第二基板35を所定の間隔をおいて配置し、両基板間の周辺部に熱可塑性樹脂からなる封止剤37を設ける。そして、この封止剤37を介して2つの基板31、35を貼り合わせてセルを組み上げ、電解液の注入口40を通して、両極38、39間にヨウ素・ヨウ化物イオンなどの酸化・還元種を含む有機電解液を充填し、電荷移送用の電解質層36を形成したものが挙げられる。つまり、封止剤37は電解質層36中に含まれる電解液が漏出したり、揮発性成分が揮発したりするのを防ぐ役目を果たしている。

【0006】

この電解液の注入としては、太陽電池のセルを組み上げた上で、背面などに設けた注液口から毛細管現象、圧力差などを利用してバッチ式で注入している。

半導体極をラフネスファクタ>1000という大きな比表面積を有する多孔膜構造とすることで、光吸収効率を高め、10%以上の光電変換効率も報告されている。コスト面でも現行のシリコン系太陽電池の1/2~1/6程度と予想されており、必ずしも複雑・大規模な製造設備を必要とせず、さらに有害物質も含まないため、大量普及に対応できる安価・大量生産型太陽電池として高い可能性を有するといえる。

【0007】

しかしながら、上記の色素増感型太陽電池では、アセトニトリルなどのような揮発性溶

媒を電解液として用いてこれをセルに封入しており、このような系では揮発によるセル特性の低下が生ずるという問題を有していた。そこで、この対策として、電解液として、イオン性液体を用いる試みがある（例えば、非特許文献1参照。）。このイオン性液体は、常温溶融性塩とも呼ばれ、室温付近を含む広い温度範囲において安定な液体として存在する、正と負の電荷を帯びたイオンのみからなる塩である。このイオン性液体は実質的に蒸気圧を持たず、一般的な有機溶媒のような揮発、引火などの心配がないことから、揮発によるセル特性の低下の解決手段として期待されている。

#### 【0008】

また、電解液を用いた場合、製造時やセル破損時に電解液が漏出するおそれがあるので、この液漏れの対策として、適当なゲル化剤を用いて電解液をゲル化（擬固体化）する試みも盛んである（例えば、特許文献1参照。）。ゲル化すると、液体状態の場合よりも揮発性を抑えられるとの報告もある。イオン性液体に対しても同様の試みがなされており、ゲル化したイオン性液体（イオンゲル）は、安全性、耐久性とも優れるという特徴を有する。

#### 【0009】

しかしながら、上述した従来の色素増感型太陽電池は、熱可塑性樹脂を用いて封止することにより封止剤37を形成していた。図3に示すように、具体的には、熱をかけて樹脂を溶融させ2枚の電極（窓極38、対極39）を接着していた。その際に、熱が第一基板31を介して色素増感半導体電極33まで達するため、色素増感半導体電極33に吸着した色素に悪影響を及ぼす恐れがあった。

また、封止剤37は樹脂で形成されているので、長期使用した際に耐候性の点において問題があった。

さらには、電解液を注入する際には、まず、2枚の電極板を融着しセルの形を組んでから、予め開けておいた注入口40を通して、極めて狭い空間をなす2枚の電極間に注入し、最後に注入口40に蓋をしなければならず、製造工程が複雑になる問題があった。また、電解液の粘度が高いと、電解液を注入するために多大な時間と手間を要することから、製造コストの増大をまねいていた。

【特許文献1】特開2002-184478号公報

【非特許文献1】N.Papageorgiou et al., J. Electrochem. Soc., 143(10), 3099, 1996

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0010】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、電極を接着する際に加わる熱が色素増感半導体電極に吸着した色素に及ぼす影響を抑制するとともに、長期使用時における耐候性に優れ、かつ、液状又はゲル状の電解質の充填を容易に行うことが可能な、光電変換素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

本発明に係る光電変換素子は、増感色素を表面に担持させた多孔質酸化物半導体層を有する作用極、該作用極の多孔質酸化物半導体層側においてこれに対向して配置される対極、及びこれら両極の間の少なくとも一部に電解質層を配した光電変換素子であって、前記電解質層を作用極と対極で挟んでなる積層体は筐体内に収納され、前記積層体の上下面は前記筐体の内面と直接的又は間接的に接しており、前記筐体のうち少なくとも作用極と接する部分は太陽光を透過する光学特性を備えた部材からなることを特徴としている。

#### 【0012】

上記光電変換素子では、電解質層を作用極と対極で挟んでなる積層体が、その上下面を筐体の内面に直接的又は間接的に接するように収納されている。つまり、直接的であっても間接的であっても、筐体の内面が積層体の上下面を挟み込むように構成したことにより、筐体を封止することで積層体からなるセル構成部材も含め一括で封止することが可能と

なるので、積層体に熱が加わる影響を著しく低減できる。ゆえに、電極接着時に加わる熱の影響を受けて色素が所定の機能を阻害されるという従来の課題は解消され、色素はその性能を安定に発揮できるので、光電変換特性の安定化が図れる。また、筐体のうち少なくとも作用極と接する部分が、太陽光を透過する光学特性を備えた部材から構成されていれば、太陽光を積層体からなるセル構成部材内に取り込むことができる。

#### 【0013】

また、かかる構成の光電変換素子では、電解質層を作用極と対極で挟んでなる積層体を利用できるので、例えば一方の電極上に液状又はゲル状の電解質を滴下、塗布、又は吹き付けた後、その上から他方の電極を挟み込んで圧力を加えることによって、電極のうちの作用極を構成する多孔質酸化物半導体層の表面に液状又はゲル状の電解質を浸透させて電解質層を形成でき、これにより電解質層を作用極と対極で挟んでなる積層体を形成できる。その際、電極間に挟まれた液状又はゲル状の電解質は、毛細管現象により隙間からこぼれ出ることはない。したがって、従来多大な時間を要した電解液の注入工程を省けるので、光電変換素子の低コスト化を一段と図ることが可能となる。

#### 【0014】

さらに、上記構成によれば、従来のように樹脂からなる封止剤を用いる必要がないため、長期使用時における耐候性が改善されることから、光電変換特性の長期安定性に優れた光電変換素子の提供が可能となる。

さらにまた、上記光電変換素子では、積層体からなるセル構成部材が筐体内に設置されており外気と触れることがない構成を採用している。すなわち、密閉された空間内にセル構成部材が納められているので、従来より対環境特性に優れた光電変換素子が得られる。

#### 【0015】

上記光電変換素子では、少なくとも前記対極と前記筐体との間に弾性部材を設けることにより、弾性部材の反発力によって、電解質層を作用極と対極で挟んでなる積層体は筐体内で上下方向から強固に押しつけられた状態で保持される。よって、上下の電極がその面内方向に相対的な位置ずれを起こしにくくなるので、外力に対する高い形状安定を備えるとともに、耐震性にも優れた光電変換素子の提供が可能となる。

#### 【0016】

上記光電変換素子において、前記筐体の内部を通過し前記積層体の側面に接触しないように、前記対極と前記作用極に一端がそれぞれ接続され、前記筐体の外に他端がそれぞれ延びる導電体を個別に設けてなる構成を採用すると、外部回路と接続するために用いられる導電体の他端を、筐体の如何なる箇所からでも自由に筐体外に導出させることが可能となる。したがって、筐体内に積層体からなるセル構成部材が内在してなる本発明の光電変換素子は、外部回路系に合わせた多様な設置条件に応えることができる。

#### 【0017】

前記導電体の他端の好適な一例としては、前記筐体の側面から筐体の外に延びる構成が挙げられる。かかる構成によれば、複数の光電変換素子を直列に接続させる場合、筐体の側部同士を接触するように、2次元的に筐体を並べて配置するだけでよいことから、施工に要する時間を大幅に短縮できる。特に、従来のような光電変換素子同士を接続するための回路が不要となることから、低コストなユニット化が図れる。

#### 【0018】

また、前記導電体の他端の好適な他の一例としては、前記筐体の底部から筐体の外に延びる構成が挙げられる。かかる構成によれば、複数の光電変換素子を直列に接続させる場合、筐体の底部を外部回路と接触するように、2次元的に筐体を並べて配置するだけでよいことから、施工に要する時間を大幅に短縮できる。特に、光電変換素子同士を接続するための外部回路が筐体の下敷きとなることから、外部回路は光電変換素子を内蔵する筐体で保護された状態になることから、耐環境特性を一段と向上できる。

この形態の光電変換素子ならば、例えば、屋根材や壁材の一部あるいは全部として利用できる。

#### 【0019】

本発明に係る光電変換素子の製造方法は、増感色素を表面に担持させた多孔質酸化物半導体層を有する作用極、該作用極の多孔質酸化物半導体層側においてこれに対向して配置される対極、及びこれら両極の間の少なくとも一部に電解質層を配した光電変換素子の製造方法であって、前記作用極を構成する多孔質酸化物半導体層上に液状又はゲル状の電解質を充填して電解質層を形成する工程と、筐体を構成する箱体の内底面に前記対極を設け、該対極に前記電解質層が接するように前記作用極を重ねて積層体を形成し、該作用極を覆うように前記筐体を構成する蓋体を配した後、前記筐体の外側から前記積層体の積層方向に荷重を加えて筐体を封止する工程とを少なくとも具備することを特徴としている。

#### 【0020】

上記製造方法であれば、まず、前記作用極を構成する多孔質酸化物半導体層上に液状又はゲル状の電解質を充填して電解質層を形成する工程により、多孔質酸化物半導体層の表面上に液状又はゲル状の電解質を均一に行き渡らせることができる。

ここで、作用極を構成する多孔質酸化物半導体層上に液状又はゲル状の電解質を充填することとは、多孔質酸化物半導体層の表面に液状又はゲル状の電解質を浸透させることを意味する。また、液状の電解質とは、通常、電解液と呼ばれるものであり、ヨウ素・ヨウ化物イオンなどの電解質成分が溶媒に溶解されたものである。

例えば、作用極と対極のうちの一方の電極上に液状又はゲル状の電解質を滴下、塗布、又は吹き付けた後、その上から他方の電極を挟み込んで圧力を加えることによって、電極のうちの作用極を構成する多孔質酸化物半導体層の表面に液状又はゲル状の電解質を浸透させて電解質層を形成でき、これにより電解質層を作用極と対極で挟んでなる積層体を形成できる。

すなわち、この工程によれば、従来のように作用極と対極との間の狭い空間に注入口を通して液状又はゲル状の電解質を強制的に注入する必要がないため、作用極と対極との間において液状又はゲル状の電解質が行き渡らない領域が発生したり、あるいは液状又はゲル状の電解質が局在してしまう等の不具合が解消される。

#### 【0021】

次いで、筐体を構成する箱体の内底面に前記対極を設け、該対極に前記電解質層が接するように前記作用極を重ねて積層体を形成し、該作用極を覆うように前記筐体を構成する蓋体を配した後、前記筐体の外側から前記積層体の積層方向に荷重を加えて筐体を封止する工程により、筐体を封止することで積層体からなるセル構成部材も含め一括で封止することが可能となる。筐体を封止する際に、筐体に局所的に熱を加えたとしても、積層体に熱が加わることは殆どない。ゆえに、この工程を採用すれば、従来の電極接着時に加わる熱の影響を受けて色素が所定の機能を阻害されるという問題が解消される。

#### 【0022】

したがって、本発明に係る製造方法は、上述した特徴を備えてなる光電変換素子、すなわち、電極を接着する際に加わる熱が色素増感半導体電極に吸着した色素に及ぼす影響を抑制できるとともに、長期使用時における耐候性に優れ、かつ、液状又はゲル状の電解質の充填を容易に行うことが可能な光電変換素子の安定した製造に寄与する。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0023】

以下、実施の形態に基づいて本発明を詳しく説明する。

図1は、本発明に係る光電変換素子の一例を示す模式的な断面図である。

この色素増感型太陽電池（光電変換素子）10は、増感色素を表面に担持させた多孔質酸化物半導体層（酸化物電極とも呼ぶ）13を有する作用極（窓極とも呼ぶ）18と、作用極18の多孔質酸化物半導体層13側においてこれに対向して配置される対極19と、及びこれら両極の間の少なくとも一部に電解質層16とを配してなる。作用極18は、例えば第一基板11とその上に順に配される透明導電膜12および酸化物電極13からなる。一方の対極19は、例えば第二基板15とその上に配される導電膜14からなる。

#### 【0024】

電解質層16を作用極18と対極19で挟んでなる積層体20がセル構成部材、すなわ



ち光電変換素子として機能する。色素増感型太陽電池 10 において、積層体 20 はこれを取り囲む筐体 21 の内側に収納されており、積層体 20 の上下面は筐体 21 の内面と接している。ここで、筐体 21 のうち少なくとも作用極 18 と接する部分、すなわち図 1 に示した蓋体 25 は、太陽光を透過する光学特性を備えた部材から構成される。

#### 【0025】

色素増感型太陽電池 10 では、電解質層 16 を作用極 18 と対極 19 で挟んでなる積層体 20 が、その上下面を筐体 21 の内面に接するように収納されており、筐体 21 の内面が積層体 20 の上下面を挟み込むような構成を備えている。したがって、筐体 21 を例えば蓋体 25 と箱体 22 の側部 24 が接する部分で封止すれば、積層体 20 からなるセル構成部材も含め一括で封止することが可能となる。

#### 【0026】

なお、図 1 において積層体 20 に向かう矢印は、筐体 21 を封止した際に積層体 20 に加わる力の方向を示している。積層体 20 に対してこのような向きに外力が加わったとき、積層体 20 において横ズレが発生するのを抑制したり、あるいは積層体 20 が上下方向に柔軟性を保ちながら強固に固定されるように積層体 20 を封止する目的から、対極 19 と筐体 21 を構成する底部 23 との間には弾性部材 26 を設けることが好ましい。

#### 【0027】

また、同様の理由から、作用極 18 と筐体を構成する蓋体 25 との間には隙間充填材 27 が挿入される。ただし、隙間充填材 27 は作用極 18 上に配置されることから明らかなように、隙間充填材 27 としては太陽光の透過特性に優れた材料が好適に用いられる。

弾性部材 26 や隙間充填材 27 の設置は、上下の電極がその面内方向に相対的な位置ずれを抑制するとともに、外力に対する高い形状安定や耐震性をもたらすので望ましい。

#### 【0028】

さらに、色素増感型太陽電池 10 では、筐体 21 の内部を通過し積層体 20 の側面に接触しないように、対極 19 と作用極 18 に一端がそれぞれ接続され、筐体 21 の外に他端がそれぞれ延びる導電体 28、29 を個別に設けてなる構成を採用している。

この構成によれば、不図示の外部回路と接続するために用いられる導電体 28、29 の他端を、筐体 21 の如何なる箇所からでも自由に筐体外に導出させることが可能なので、外部回路系に合わせた多様な設置条件に応えることができる。

#### 【0029】

作用極 18 に一端が接続され、筐体 21 の外に他端が延びる導電体 28 にあっては、筐体 21 の内部を通過し積層体 20 の側面に接触しないようにするため、例えば図 1 に示すように、積層体 20 の側面と導電体 28 の間に上述した弾性部材 26 を挟み込むように設けても構わない。図 1 には、導電体 28 が弾性部材 26 と筐体 21 の側部 24 に挟まれるように配した例を示したが、導電体 28 が弾性部材 26 内を貫通するように設けても構わないことは言うまでもない。

#### 【0030】

図 1 に示した導電体 28、29 は、それぞれの他端が筐体 21 の側部 24 から筐体 21 の外に延びるように構成した例である。このような構成を採用した場合は、個々の光電変換素子を格納した筐体の側面同士を接触するように、2 次元的に並べて配置するだけで、複数の光電変換素子を直列に接続することが可能となる。従来、光電変換素子同士を接続する際に要した接続部材や接続回路が一切不要であり、接続はただ筐体を並べて配置するだけでよいことから、本発明に係る光電変換素子は施工に要する時間を大幅に短縮できる。また、光電変換素子同士の接続部材や接続回路が省けるので、低コストなユニット化も図れる。例えば、積層体を挟む筐体を全て透明な部材で形成することにより、窓ガラスに代えて利用することも可能となる。

#### 【0031】

図 2 は、本発明に係る光電変換素子の他の一例を示す模式的な断面図である。図 2 に示す光電変換素子 10 は、導電体 28'、29' の他端がそれぞれ、筐体 21 の底部 23 から筐体 21 の外に延びるように構成した例であり、他の点は図 1 に示す光電変換素子 10



と変わらない。このような構成を採用した場合は、筐体 21 の底部 23 を外部回路と接触するように、2 次元的に筐体 21 を並べて配置するだけで、複数の光電変換素子を直列に接続することが可能となる。従来、光電変換素子同士を接続する際に要した接続部材や接続回路が一切不要であり、接続はただ筐体を載置する側に導電体 28'、29' との接点を配置するだけでよいことから、本発明に係る光電変換素子は施工に要する時間を大幅に短縮できる。また、光電変換素子同士の接続部材や接続回路が省けるので、低コストなユニット化も図れる。この構成の光電変換素子ならば、屋根瓦やタイルのように取り扱うことができるので、例えば、屋根材や壁材などの一部あるいは全部として利用することができる。

#### 【0032】

本発明に係る第一基板 11 としては、光透過性の素材からなる板が用いられ、ガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホンなど、通常太陽電池の透明基板として用いられるものであればどのようなものも用いることができる。液状又はゲル状の電解質への耐性などを考慮して適宜選択すればよいが、用途上、できるだけ光透過性の高い基板が好ましい。

#### 【0033】

第一基板 11 の色素増感半導体電極 13 側の面には金属、炭素、導電性金属酸化物層などからなる透明導電膜 12 を形成して導電性を与えておくことが好ましい。透明導電膜 12 として金属層や炭素層を形成する場合には透明性を著しく損ねない構造とすることが好ましく、導電性と透明性を損なわない薄膜を形成できるものという観点から金属の種類も適宜選択される。導電性金属酸化物としては、例えば ITO、 $\text{SnO}_2$ 、フッ素ドープの  $\text{SnO}_2$  などを用いることができる。

#### 【0034】

第一基板 11 に載置された透明導電層 2 の上にはさらに半導体多孔質膜に増感色素を担持させてなる色素増感半導体電極 13 が設けられる。第一基板 11、透明導電層 2 及び色素増感半導体電極 13 により作用極（窓極）18 が構成される。色素増感半導体電極 13 の半導体多孔質膜を形成する半導体としては特に限定はされず、通常、太陽電池用の多孔質半導体を形成するに用いられるものであればどのようなものも用いることができ、例えば、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  などを用いることができる。多孔質膜を形成する方法としては、例えばゾルゲル法からの膜形成、微粒子の泳動電着、発泡剤による多孔質化、ポリマービーズなどとの混合物塗布後の余剰成分の除去などの方法を例示できるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0035】

増感色素としては、ピペリジン構造、ターピリジン構造などを配位子に含むルテニウム錯体、ポルフィリン、フタロシアニン等の含金属錯体をはじめ、エオシン、ローダミン、メロシアニンなどの有機色素なども使用することができ、用途、使用半導体に適した励起挙動をとるものを特に限定無く選ぶことができる。

#### 【0036】

第二基板 15 としては、特に光透過性をもつ必要はないことから金属板を用いることができるし、第一基板 11 と同様のものを用いても構わない。第二基板 15 の上には導電膜 14 を設けた電極が対極 19 として用いられる。導電膜 14 としては、例えば炭素や白金などの層を、蒸着、スパッタ、塩化白金酸塗布後に熱処理を行ったものが好適に用いられるが、電極として機能するものであれば特に限定されるものではない。

#### 【0037】

上述した作用極 18 と対極 19 との間には電解質層 16 が設けられ、積層体 20 からなるセル構成部材をなす。後述するように、本発明に係る積層体 20 は、作用極 18 を構成する多孔質酸化物半導体層 13 上に液状又はゲル状の電解質を滴下、塗布、又は吹き付けた後、対極 19 に液状又はゲル状の電解質が接するように作用極 18 を重ね、積層方向に荷重を加える方法によって形成される。

ゆえに、本発明の電解質層 16 としては、従来は注入口から狭い電極間隙に注入するこ

とが困難であった粘性の高い材料でも使用できることから、ゲル状の電解質等のように、適当なゲル化剤を用いて液状の電解質をゲル化（擬固体化）したもので、かつ高粘度のもので利用できるが、従来から用いられている如何なる材料であっても構わない。

前記電解質層 16 を構成する材料としては、例えば、電解質成分として、ヨウ素・ヨウ化物イオン、ターシャリーブチルピリジン等が、エチレンカーボネートやメトキシアセトニトリル等の有機溶媒に溶解されてなる液状の電解質（通常、電解液と呼ばれるものである。）、前記液状の電解質に、ゲル化剤として、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキシド誘導体、アミノ酸誘導体等が添加されてゲル化したゲル状の電解質等が挙げられる。

#### 【0038】

電解質層 16 を作用極 18 と対極 19 で挟んでなる積層体 20 は筐体 21 内に収納されており、積層体 20 の上下面は筐体 21 の内面と接している。筐体 21 のうち少なくとも作用極 18 と接する部分、すなわち蓋体 25 は太陽光を透過する光学特性を備えた部材から構成され、例えばアクリル、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ソーダガラスなど透明で剛性のある材質が挙げられる。筐体 21 の他の部分、すなわち底部 23 と側部 24 から構成される箱体 22 は、2 つの電極から各々、筐体 21 の外部回路に延びる導電体 28、29 との絶縁性さえ確保されていれば、特にその材料は限定されない。

#### 【0039】

筐体 21 を構成する箱体 22 の内底面に対極 19 を設け、対極 19 に電解質層 16 が接するように作用極 18 を重ねて積層体 20 を形成し、この作用極 18 を覆うように筐体 22 を構成する蓋体 25 を配した後、筐体 21 の外側から積層体 20 の積層方向に荷重を加えて筐体 21 を封止することにより、色素増感型太陽電池 10 は得られる。

#### 【0040】

筐体 21 の封止方法は、例えば筐体 21 の側部 24 と蓋体 25 の接触部に圧力や熱を加えることにより行われる。しかし、積層体 20 は筐体 21 内には収納されているが、筐体 21 の封止箇所から離れて位置するように配置されているので、この封止に伴う熱が積層体 20 に及ぶ恐れはない。例えばレーザにより封止を行えば、熱可塑性樹脂を使わない構成にすることが可能となる。

#### 【0041】

また、作用極（窓極）18 上に、電解質層 16 をなす液状又はゲル状の電解質を滴下、塗布、又は吹き付けた後、その上から対極 19 を重ね、液状又はゲル状の電解質を作用極 18 と対極 19 とで挟み込んで圧力を加えることによって、作用極 18 を構成する多孔質酸化物半導体層上に液状又はゲル状の電解質を充填して電解質層 16 を形成でき、これにより電解質層 16 を作用極 18 と対極 19 で挟んでなる積層体 20 を形成できる。

このため、従来のように対極 19 に孔を開け、電解液を注入し、孔をふさぐという複雑な工程を省くことができるので、製造工程の簡略化や労力の削減が図れるので、低コストな光電変換素子が得られる。さらには、作用極（窓極）18 を構成する第一基板 11 と筐体 21 を構成する蓋体 25 との間に、隙間充填材 27 としてシリコンオイルを充填すると、第一基板 11 と蓋体 25 間に存在する空気層を除去することができ、透明度が上昇することから望ましい。

#### 【0042】

以上説明したように、本発明は、筐体内に電解質層 16 を作用極 18 と対極 19 で挟んでなる積層体 20 からなるセル構成部材が収納されており、筐体を封止すれば積層体 20 からなるセル構成部材も含め一括で封止することが可能となるので、従来問題であった電極を接着する際に加わる熱が色素増感半導体電極に吸着した色素に及ぼす影響を回避することができる光電変換素子が得られる。また、積層体 20 からなるセル構成部材が筐体内に収納されているので、長期使用時における耐候性に優れた光電変換素子の提供が可能となる。さらには、本発明は、筐体内に収納する前に、電解質層 16 を作用極 18 と対極 19 で挟んでなる積層体 20 を作製できるので、電極間への液状又はゲル状の電解質の注入は極めて容易に行うことができるので、製造コストの大幅な低減に貢献する。

## 【0043】

なお、本実施形態では、色素増感型太陽電池（光電変換素子）10として、対極19と筐体21の底部23との間には弾性部材26が設けられ、また作用極18と蓋体25との間には隙間充填材27が挿入され、積層体20の上下面が筐体21の内面と間接的に接した構成の色素増感型太陽電池（光電変換素子）10を例示したが、弾性部材26や隙間充填材27が設けられておらず、積層体20の上下面が筐体21の内面と直接、接するように筐体内21に積層体20が収容された色素増感型太陽電池（光電変換素子）であっても構わない。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0044】

本発明によれば、優れた長期安定性を有するとともに、低価格で提供することが可能な光電変換素子を提供することができる。筐体内に電解質層16を作用極18と対極19で挟んでなる積層体20.からなるセル構成部材を収納した構成を採用したことにより、外部回路との接続が簡易に図れるので、本発明に係る光電変換素子は施工に要する時間を大幅に短縮化ももたらす。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0045】

【図1】 本発明に係る光電変換素子の一例を示す断面図である。

【図2】 本発明に係る光電変換素子の他の一例を示す断面図である。

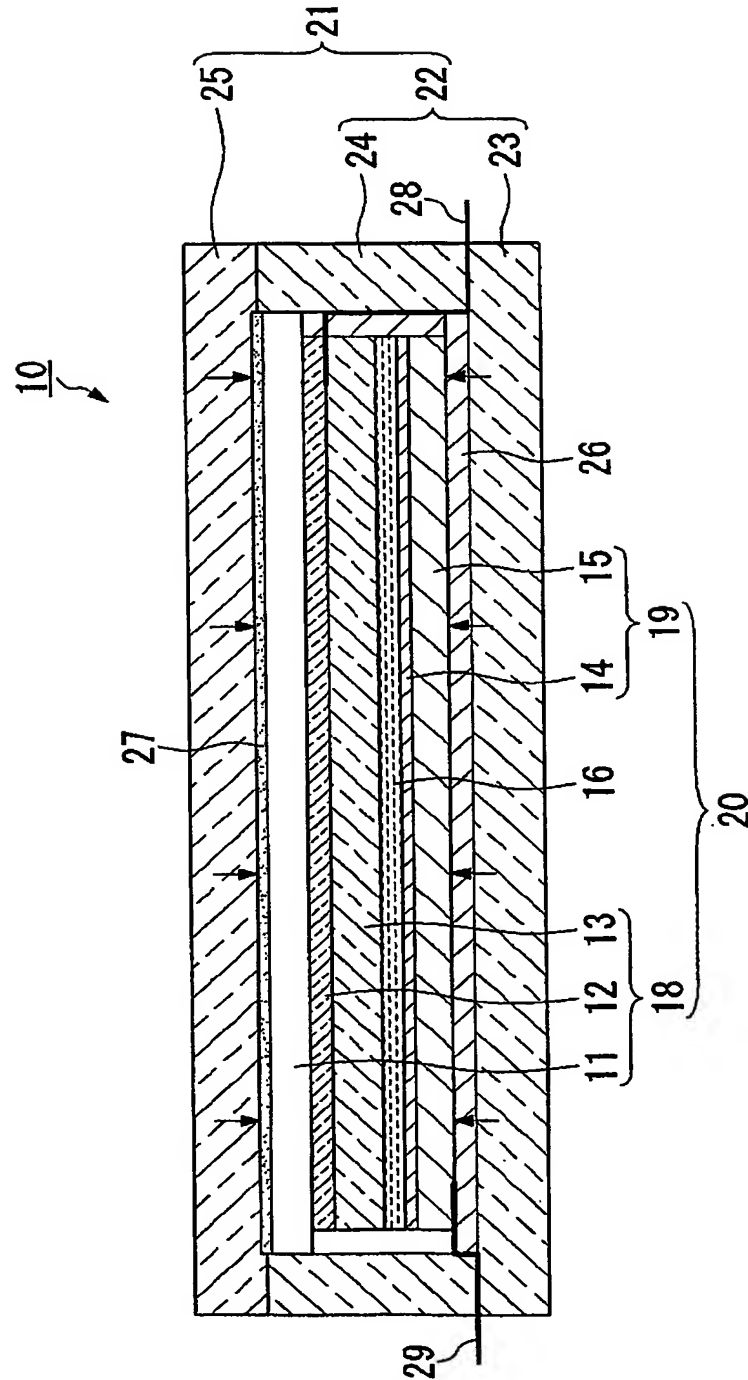
【図3】 従来の光電変換素子の一例を示す断面図である。

## 【符号の説明】

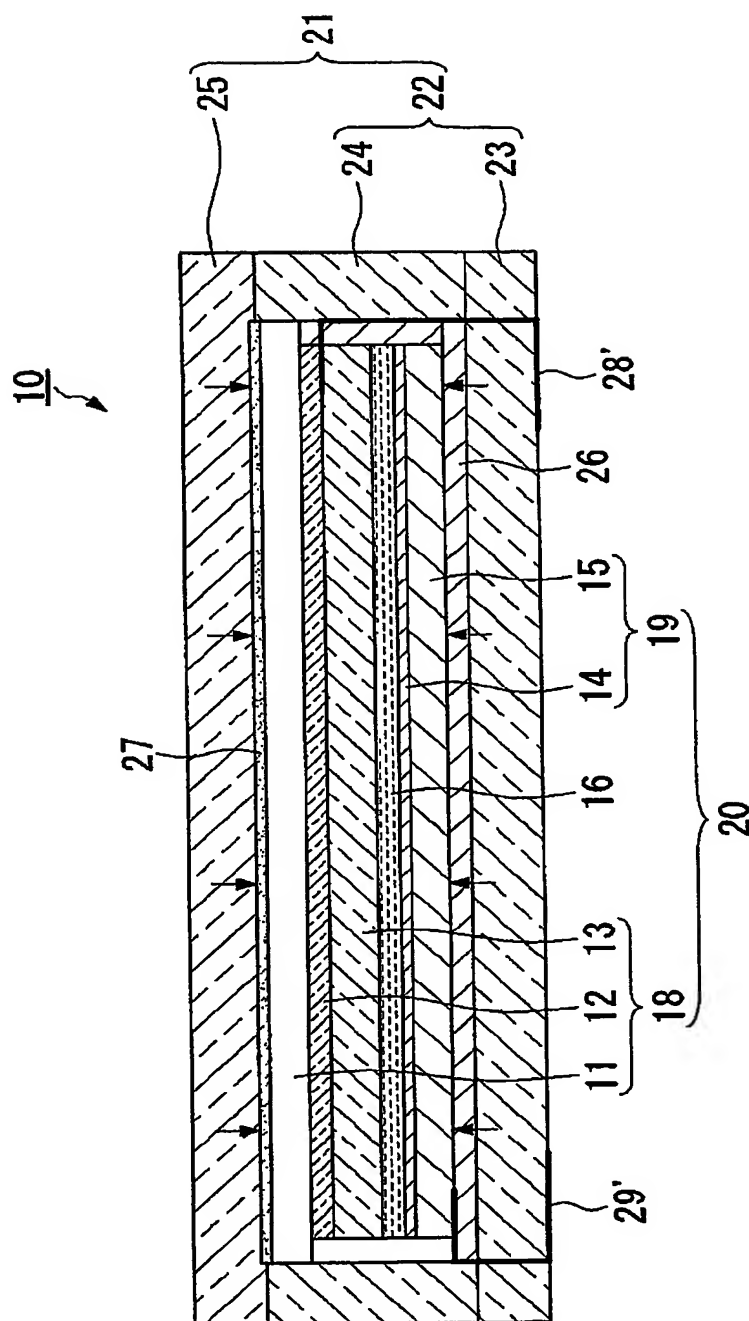
## 【0046】

10 色素増感型太陽電池（光電変換素子）、11 第一基板、12 透明導電膜、13 多孔質酸化物半導体層（酸化物電極）、14 導電膜、15 第二基板、16 電解質層、18 作用極（窓極）、19 対極、20 積層体、21 筐体、22 箱体、23 底部、24 側部、25 蓋体（作用極と接する部分）、26 弾性部材、27 隙間充填材、28、28'、29、29' 導電体。

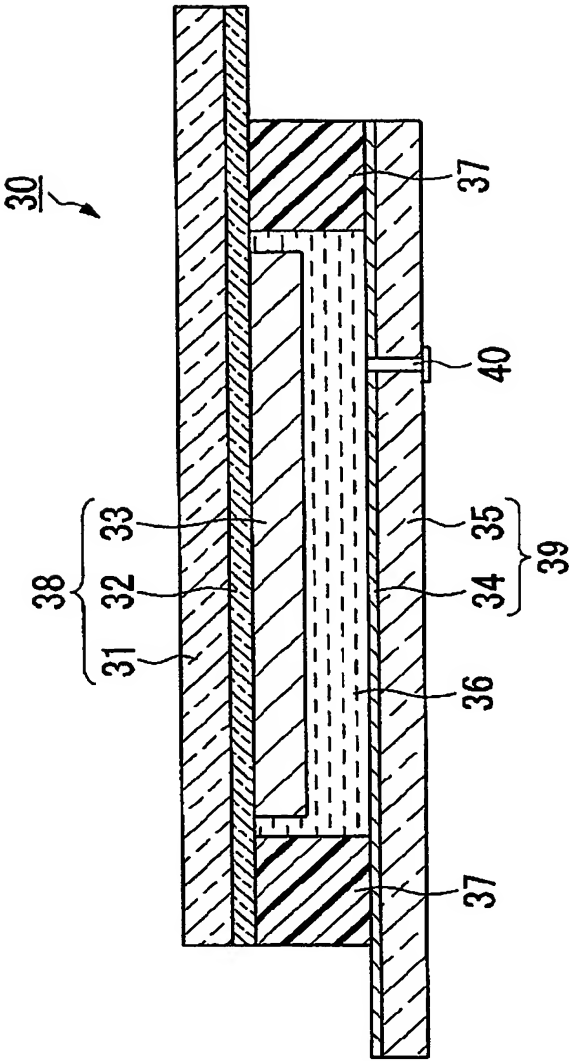
【書類名】 図面  
【図 1】



【図 2】



【図 3】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 電極を接着する際に加わる熱が色素増感半導体電極に吸着した色素に及ぼす影響を抑制するとともに、長期使用時における耐候性に優れ、かつ、液状又はゲル状の電解質の充填を容易に行うことが可能な、光電変換素子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係る光電変換素子は、増感色素を表面に担持させた多孔質酸化物半導体層 13 を有する作用極 18、該作用極 18 の多孔質酸化物半導体層側においてこれに対向して配置される対極 19、及びこれら両極の間の少なくとも一部に電解質層 16 を配した光電変換素子 10 であって、電解質層 16 を作用極 18 と対極 19 で挟んでなる積層体 20 は筐体 21 内に収納され、積層体 20 の上下面は筐体 21 の内面と直接的又は間接的に接しており、筐体 21 のうち少なくとも作用極 18 と接する部分 25 は太陽光を透過する光学特性を備えた部材からなることを特徴とする。

【選択図】 図 1



特願 2 0 0 3 - 4 2 1 0 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 1 8 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 2 年 1 0 月 2 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号

氏 名

株式会社フジクラ